

САНКТ–ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Институт химии

Кафедра электрохимии

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

**Синтез и каталитическая активность композитных
материалов на основе наночастиц палладия и полимерных
комплексов переходных металлов**

Выполнил: студент 4 курса
Горислов Георгий Геннадьевич

Научный руководитель:
к.х.н., доцент,
Левин Олег Владиславович

Санкт-Петербург
2017

Оглавление

1. Введение	3
2. Обзор литературы	3
2.1 Топливные элементы	3
2.2 Катализаторы для топливных элементов	6
2.3 Основания Шиффа	9
3. Экспериментальная часть	11
3.1 Циклическая вольтамперометрия.....	11
3.2. Постановка эксперимента	12
3.4. Макет цинк-воздушного топливного элемента	15
4. Обсуждение результатов.....	17
4.1. Получение материалов	17
4.2. Катализ окисления спиртов.....	21
4.3. Катализ восстановления кислорода	23
4.4. Макет топливного элемента.....	25
5. Выводы	28
6. Перечень использованной литературы	29

1. Введение

В связи с истощением природных углеводородных ресурсов в настоящее время весьма актуально стоит проблема коммерциализации топливных элементов. Являясь одними из наиболее эффективных источников энергии [1], они выделяются среди самых ожидаемых технологий для решения многих экономических и экологических проблем углеводородной экономики, находя своё применение в настоящее время в генераторах электричества, автомобилях, а также в переносных устройствах. Однако остаются нерешёнными некоторые ключевые проблемы, такие как стоимость производства. Например, в топливных элементах, работающих на окислении спиртов, выбор катализатора на основе палладия и платины осложняется их высокой стоимостью [2], и в качестве альтернативы могут служить гибридные катализаторы.

В связи с этим возникает необходимость подобрать наиболее эффективный и устойчивый катализатор, легко наносящийся на поверхность электрода, который при этом будет характеризоваться низкой стоимостью и сложностью получения. В качестве такого катализатора в данной работе предлагается композитный материал, полученный на основе продуктов гидролиза полимерных плёнок комплексов никеля и меди, являющихся матрицами для осаждения в них наночастиц палладия. Исследуется каталитическая активность данных материалов в отношении реакций окисления метанола и этанола и восстановления кислорода, с учётом полученных данных выбирается лучший катализатор и на его основе создаётся макет топливного элемента.

2. Обзор литературы

2.1 Топливные элементы

Топливные элементы – электрохимические устройства, подобные гальваническим элементам, однако источником энергии в них является электрохимическая реакция

веществ, подаваемых извне, а не запасённых в самом элементе, при этом химическая энергия этой реакции напрямую превращается в электрическую. Отличительной особенностью топливных элементов по сравнению с другими источниками энергии является их высокая эффективность, на практике достигающая 80% [3], малое воздействие продуктов их работы на окружающую среду, простота конструкции, а также отсутствие шумового загрязнения.

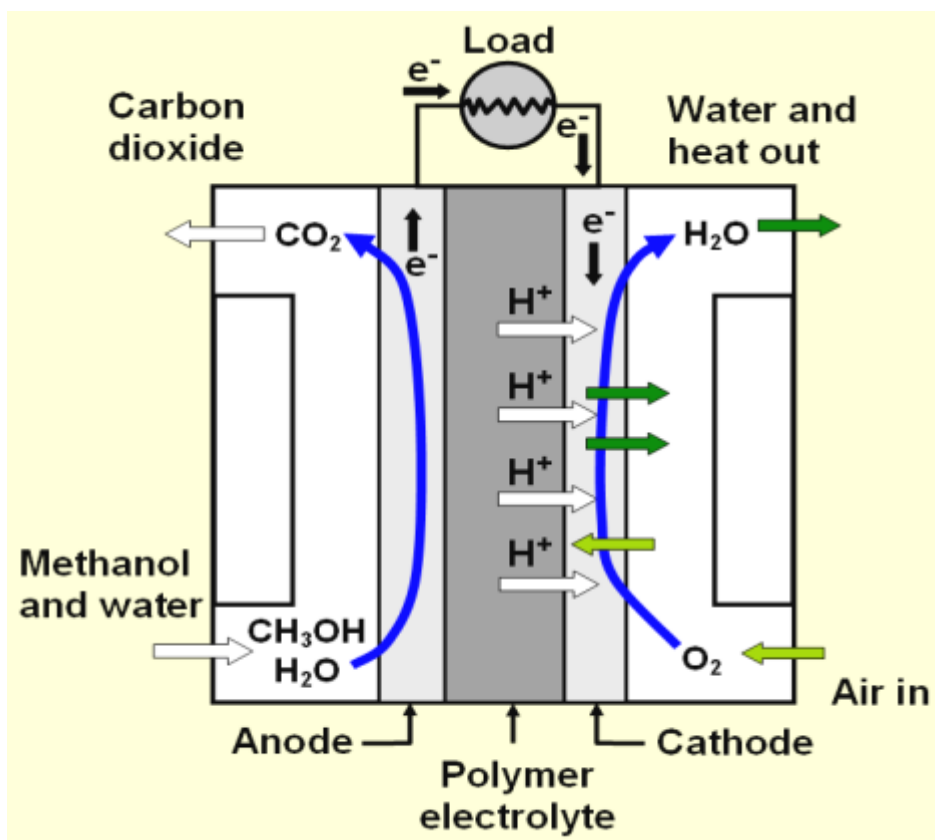
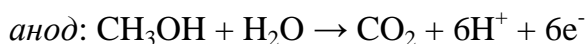


Рис. 1. Прямой метанольный топливный элемент.

Существует множество различных типов топливных элементов, различающихся рабочими температурами, типом используемого топлива, электролитом и, соответственно, своей областью применения. На катоде практически всегда проходит реакция восстановления кислорода (обычно из воздуха), однако анодные реакции для каждого вида топлива будут различаться. Так, в метанольном топливном элементе, являющимся одним из наиболее широко используемых, проходят следующие реакции:



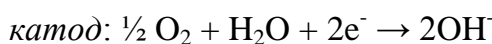
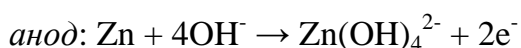
Использование метанола в качестве топлива обусловлено его низкой стоимостью, высокой энергетической плотностью на грамм материала и лёгкостью в использовании, однако немногие электродные материалы способны адсорбировать метанол в кислой среде, и среди них только материалы на основе платины являются привлекательными для использования в качестве катализаторов, что делает метанольные топливные элементы весьма дорогими и ограничивает их использование. Тем не менее, они находят своё применение в военной, космической технике, в различных транспортных приложениях, а также просто в качестве систем, запасających энергию. Среди прочих преимуществ спиртовых топливных элементов (и метанольных в частности) можно отметить низкие рабочие температуры (90-120 °C), высокую плотность энергии и простоту загрузки топлива.

Среди прочих типов топливных элементов выделяют:

- Щелочные ТЭ, работающие на водородном газе и являющиеся одними из наиболее исследованных и применяемых в настоящее время ТЭ;
- ТЭ с протонно-обменной полимерной мембраной в качестве электролита, работающие благодаря реакции окисления водорода, используемые для транспортных целей и характеризующиеся низкой рабочей температурой;
- Твёрдооксидные топливные элементы, также потребляющие водород и кислород, однако в которых, в отличие от большинства других ТЭ, не протоны перемещаются от анода к катоду через электролит, а ионы кислорода, образующиеся на катоде, проходят через керамический материал к анодной поверхности. Работают при высоких температурах (700-1000 °C), вследствие чего их применение ограничено в основном достаточно крупными и высокомоощными установками;
- ТЭ на основе расплавленного карбоната, работающие при высоких температурах (650-1000 °C) и, в отличие от перечисленных выше систем, не требующие подвода готового водорода извне. Вместо этого они потребляют природный газ либо чистый метан, разлагающийся на угарный газ и водород, который напрямую

участвует в анодной реакции. Такой вид топливных элементов, в отличие от прочих перечисленных, также не подвержен каталитическому отравлению угарным или углекислым газом.

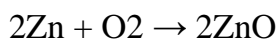
Отдельно можно выделить цинк-воздушный топливный элемент, на основе которого создаётся и исследуется макет в данной работе. В качестве топлива в цинк-воздушных ТЭ, как и в цинк-воздушных батареях, используется цинковая паста, однако, в отличие от последних, её можно заменять по мере её отработки. Электролитом является раствор щёлочи. Реакции на катоде и аноде:



Цинкат затем разлагается до оксида цинка:



В результате чего суммарная реакция будет:



Номинально ЭДС такого элемента составляет около 1.35 В, и он характеризуется высокой плотностью энергии, высоким КПД и низкими рабочими температурами, однако имеет такие проблемы, как высыхание электролита, низкий рабочий ток, а также недолгий срок службы в связи с самопроизвольным окислением цинка на воздухе.

2.2 Катализаторы для топливных элементов

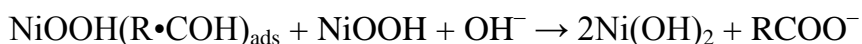
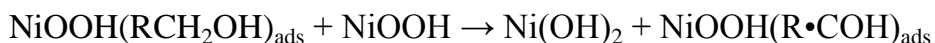
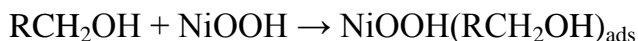
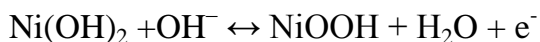
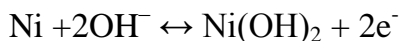
В топливных элементах как для катодных, так и для анодных реакций в основном используются различные катализаторы на основе платины. Они характеризуются высокой эффективностью, большой стабильностью и хорошей адсорбцией кислорода и спиртов. Один из главных недостатков платиновых катализаторов заключается в том, что запасы платины в мире чрезвычайно ограничены, что обуславливает высокую стоимость металла. В связи с этим возникает

необходимость подбора более доступной альтернативы. Это возможно осуществить путём уменьшения загрузки платины, достигаемого использованием смешанных катализаторов на основе, например, рутения, либо увеличением площади доступной поверхности катализатора путём осаждения его на развитую пористую подложку (активированный уголь, различные полимеры: полианилин, этилендиокситиофен и пр.). Другой возможностью является полная замена платины в качестве главного компонента катализатора на другой металл, либо даже неметаллические композиты (например, углерод, допированный азотом). В качестве такой возможной альтернативы может выступать несколько более дешёвый и гораздо более распространённый в природе палладий, но несколько уступающий платине по каталитической активности, а также композитные материалы на его основе.

Одним из наиболее часто используемых металлов для создания смешанных катализаторов с платиной является никель в форме оксида или оксигидроксида NiOOH - неорганическое соединение, нерастворимое в воде, представляющее из себя чёрные кристаллы и существующее в различных модификациях. Оксигидроксид никеля используется в качестве катодного материала в гальванических элементах и в качестве катализатора, хотя и достаточно слабого, для реакции окисления спиртов в топливных элементах. Никелевый катализатор можно применять напрямую в спиртовых, щелочных или боргидридных [3-5] топливных элементах, считающихся наиболее перспективными для массового производства, но лучшие результаты достигаются применением смешанных катализаторов. Существует множество методов получения катализаторов для топливных элементов, но большинство из них имеют существенные недостатки: большой размер частиц катализатора, неоднородность структуры или сложность синтеза.

Одним из способов синтеза катализатора является получение его *in situ*, которое имеет ряд преимуществ. Прежде всего, возможно его длительное хранение в неактивной стабильной форме на подложке. Во время работы топливного элемента при определенном потенциале происходит разрушение лиганда в полимерной матрице, и наночастицы металла, находящиеся на подложке, начинают

катализировать процесс – например, окисления спирта. Окисление спиртов протекает по следующей схеме в щелочной среде [6-9]:



Помимо собственной каталитической активности, никель уменьшает потенциал окисления метанола и увеличивает максимальную плотность тока в данной реакции, а также способствует превращению в CO_2 угарного газа [1], образующегося в ходе окисления метанола и адсорбирующегося на поверхности палладия, являясь каталитическим ядом и препятствуя дальнейшему протеканию реакции.

Вместе с никель-саленовыми катализаторами было решено также исследовать катализаторы с полимерными плёнками CuSalen в связи с их доступностью и тем, что смешанные катализаторы на основе меди и палладия также достаточно широко исследуются.

Важной характеристикой катализаторов является площадь поверхности образующих их частиц: чем более они мелкодисперсны, тем выше каталитическая активность вещества. По сравнению с традиционными способами получения смешанных катализаторов, осаждение никеля и меди из полимерных плёнок на поверхности предварительно синтезированных в них же наночастиц палладия даёт значительно меньшие размеры частиц и в связи с этим более качественный катализатор с большей удельной площадью поверхности.

2.3 Основания Шиффа

Полимерные комплексы никеля с основаниями Шиффа активно изучаются в последние десятилетия. Актуальность таких исследований обусловлена возможностью применения этих комплексов для запасаения энергии в гибридных суперконденсаторах [10]. Кроме того, $\text{poly}[\text{M}(\text{Schiff})]$ обладают с высокой каталитической активностью в отношении ряда важных органических реакций. Это даёт возможность расширить диапазон их применения в область электрокатализа и электрохимических сенсоров.

Полимерные комплексы $\text{M}(\text{Schiff})$ рассматриваются как перспективные матрицы для получения на поверхности электрода наночастиц металлов с целью дальнейшего использования их в качестве катализатора, либо модификатора поверхности в двойнослойных суперконденсаторах.

Основания Шиффа - органические соединения, содержащие структурный фрагмент вида $\text{R}_1\text{R}_2\text{-C=N-R}_3$, причём R_3 не является атомом водорода. Salen (N, N'-этилен-бис (салицилиденимин)) - основание Шиффа, четырёхдентатный двузарядный лиганд, образующий плоскоквадратные комплексы с различными переходными металлами (никелем, платиной, кобальтом и др.), имеющие различную окраску. При электроокислении комплексы полимеризуются, образуя на электроде микроплёнку, которая за счёт разветвлённой системы сопряжённых π -связей и связей металл-лиганд между структурными единицами обладает высокой электропроводностью и способностью накапливать электричество путём обратимого окисления/восстановления мономерных звеньев. Электропроводимость достигается за счёт обмена электроном между окисленными и восстановленными элементами цепочки, причём максимум проводимости достигается при равных концентрациях окисленной и восстановленной форм.

Основания Шиффа синтезируются путём конденсации веществ, содержащих карбонильную группу (R-CO-R), с первичными аминами. Например, salen получается при взаимодействии двух молей салицилового альдегида и одного моля этилендиамина в кипящем спирте, который используется как растворитель и осушающее средство для увеличения выхода продукта:

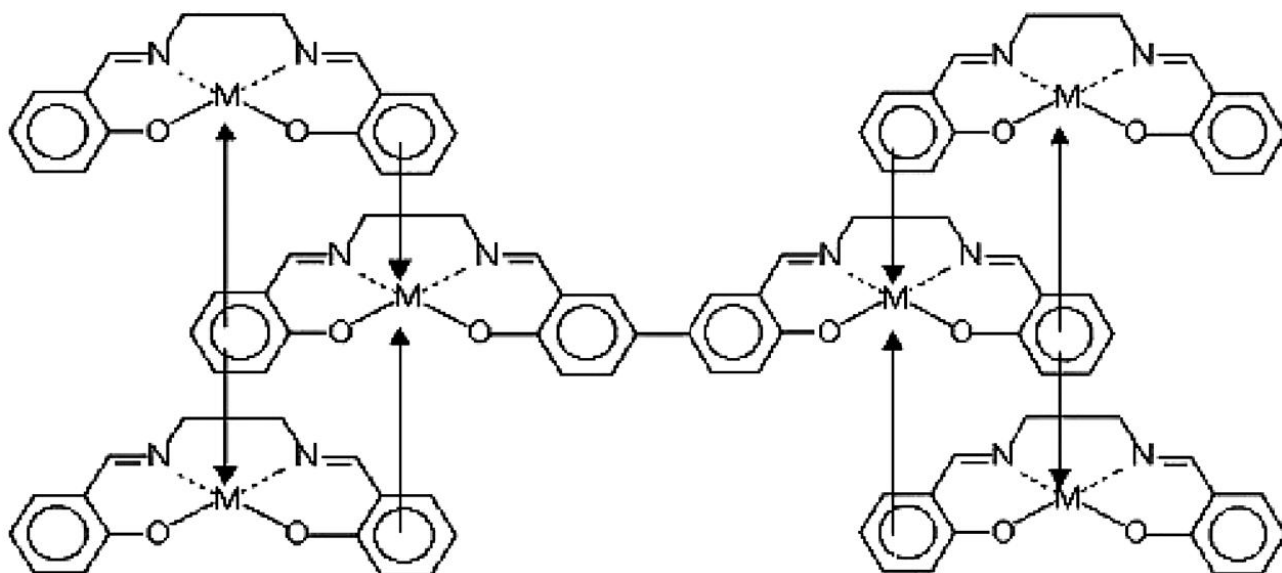
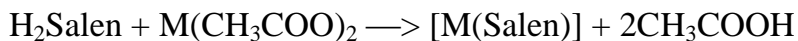
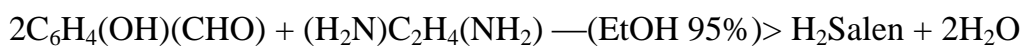


Рис. 2. Компромиссная модель строения полимера poly-[M(Salen)]

Существует три модели полимеризации этих комплексов: сшивание бензольных колец мономерных звеньев через пара-положение, образование донорно-акцепторной связи между лигандом и металлоцентром и модель, предполагающая оба типа связи. Последняя модель на данный момент признаётся наиболее достоверной [12].

В данном исследовании роль оснований Шиффа заключается в использовании полимерных плёнок их комплексов с переходными металлами – никелем и медью – в качестве матрицы для осаждения туда частиц палладия, которые в дальнейшем модифицируются продуктами гидролиза этих плёнок в щёлочи.

3. Экспериментальная часть

3.1 Циклическая вольтамперометрия

Циклическая вольтамперометрия - метод исследования, в котором измеряется сила тока в электролитической ячейке при циклической развёртке потенциала на рабочем электроде [13]. Установка для проведения ЦВА состоит из прибора потенциостата, поддерживающего напряжение, ячейки с электролитом, не вступающим в реакции при заданных потенциалах, и трёх электродов:

а) рабочего электрода, на котором происходит окислительно-восстановительный процесс. В качестве материала для него используются металлы (ртуть, серебро, платина, золото) или углеродные материалы (например, стеклоуглерод, используемый в данном исследовании).

б) электрода сравнения, используемого для определения потенциала, например, стандартного водородного, хлоридсеребряного или нитрато-серебряного, применяемого в этой работе.

в) вспомогательного электрода, который служит катодом, если рабочий электрод - анод, и наоборот. Обычно имеет значительно большую рабочую площадь поверхности, чем рабочий электрод, чтобы не ограничивать скорость процессов окисления-восстановления на нём.

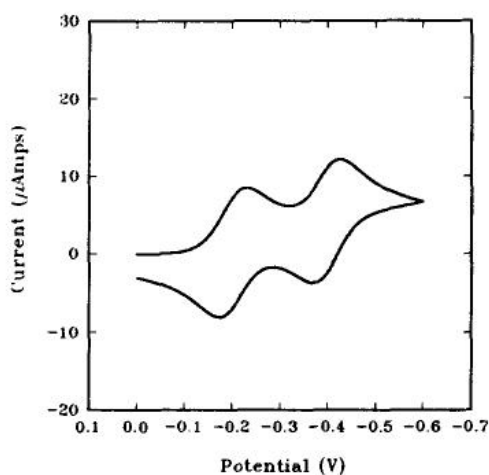


Рис. 3. Пример циклической вольтамперограммы для двух последовательных электродных процессов.

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) является одним из самых распространенных и развитых методов электрохимических исследований. ЦВА с линейной разверткой потенциала является традиционным методом изучения переноса заряда в редокс - системах. Обычно этот метод используется для первичного описания модифицированных электродов. Его достоинство заключается в возможности проведения качественного и количественного анализа характера электродных процессов в короткое время.

По изменению токов можно судить об окислительно-восстановительных процессах, проходящих на электроде (либо на полимерной плёнке, если тот ею покрыт), делать предположения о механизме этих реакций, концентрациях соответствующих форм, потенциалах окисления и восстановления. Можно дать количественную характеристику выхода продукта реакции. В данном исследовании методом ЦВА оценивается потенциал реакций восстановления кислорода и окисления спиртов, являющийся одним из главных критериев отбора катализатора, а также величина токов, также необходимая для оценки активности.

3.2. Постановка эксперимента

Была проведена серия экспериментов, целью которой стояло оценить каталитическую активность композитных материалов на основе наночастиц палладия в отношении реакций восстановления кислорода на катоде и окисления метанола и этанола на аноде. В качестве исследуемых материалов были взяты:

- Стеклоуглеродный электрод (GC), обычный в случае анодной реакции и вращающийся в случае реакции восстановления кислорода.
- Стеклоуглерод, модифицированный продуктами гидролиза полимерной плёнки NiSalen или CuSalen (GC + NiSalen, GC + CuSalen).
- Стеклоуглерод, на которой электрохимически осадили из раствора палладий (GC + Pd).
- Стеклоуглерод, модифицированный продуктами гидролиза полимерной плёнки NiSalen или CuSalen, в которую предварительно был электрохимически осаждён палладий (GC + NiSalen + Pd, GC + CuSalen + Pd).

Исследуемые системы можно свести в одну таблицу:

Материал\Р-я	Окисление MeOH	Окисление EtOH	Восстановление O ₂
GC	GC + MeOH	GC + EtOH	GC + O ₂
GC + NiSalen	GC + NiSalen + MeOH	GC + NiSalen + EtOH	GC + NiSalen + O ₂
GC + CuSalen	GC + CuSalen + MeOH	GC + CuSalen + EtOH	GC + CuSalen + O ₂
GC + Pd	GC + Pd + MeOH	GC + Pd + EtOH	GC + Pd + O ₂
GC + NiSalen + Pd	GC + NiSalen + Pd + MeOH	GC + NiSalen + Pd + EtOH	GC + NiSalen + Pd + O ₂
GC + CuSalen + Pd	GC + CuSalen + Pd + MeOH	GC + CuSalen + Pd + EtOH	GC + CuSalen + Pd + O ₂

Последовательность шагов, подробно описанных далее, необходимых для получения каждого из вышеприведённых материалов:

- GC: зачистка электрода.
- GC + NiSalen, GC + CuSalen: зачистка электрода, синтез полимера, гидролиз плёнки.
- GC + Pd: зачистка электрода, электроосаждение палладия.
- GC + NiSalen + Pd, GC + CuSalen + Pd: зачистка электрода, синтез полимера, электроосаждение палладия, гидролиз плёнки.

Зачистка электрода

Перед началом эксперимента для обновления поверхности рабочий стеклоуглеродный электрод зачищается сначала порошком оксида алюминия, а затем мелкодисперсным алмазным порошком, каждый из которых нанесён на смоченный водой кусок ткани. После зачистки электрод промывается, чтобы смыть остатки порошка, а затем помещается в ультразвуковую ванну в стакане с этанолом на 15 минут, чтобы убрать остатки алмазных частиц с поверхности. После этого электрод промывается и сушится.

Синтез полимера

Полимерные плёнки комплексов металлов получали методом электроосаждения из следующих растворов мономеров:

- Плёнка NiSalen: 0.001 M NiSalen, 0.1 M Et₄NBF₄ в ацетонитриле.
- Плёнка CuSalen: 0.001 M CuSalen, 0.1 M LiClO₄ в пропиленкарбонате.

Выбор разных растворителей обусловлен особенностями растворения каждого из полимеров, что, в свою очередь, определяет выбор соли-электролита. В качестве электродов использовались:

- Электрод сравнения: нитратсеребряный электрод - серебряная нить, погружённая в раствор 0.001 М AgNO_3 и 0.1 М Et_4NBF_4 в ацетонитриле – имеющий потенциал около +0.3 В относительно хлорсеребряного электрода (перед каждым измерением электрод калибровался).
- Вспомогательный электрод: платина в виде флажка с площадью поверхности, равной 0.72 см² (используется в качестве электрода сравнения также для всех последующих процедур).
- Рабочий электрод: обычный или вращающийся стеклоуглеродный электрод с площадью рабочей поверхности 0.07 см².

Электроосаждение проводилось в потенциостатическом режиме при потенциале 1.0 В относительно хлорсеребряного водного электрода до прохождения через электрод заряда, равного 0.15 мКл. По окончании синтеза электроды промываются ацетоном и сушатся, платиновый электрод отжигается на спиртовой горелке.

Электроосаждение палладия

В качестве рабочего электрода использовался либо чистый стеклоуглерод, либо стеклоуглерод с предварительно осаждённой на него полимерной плёнкой. Электродом сравнения являлся хлорсеребряный водный электрод. Раствором для синтеза являлся водный раствор 0.001 М PdCl_2 и 0.05 М H_2SO_4 . Синтез проходил при линейном изменении от потенциала разомкнутой цепи (от 0.3 до 0.5 В) до 0 В со скоростью развёртки потенциала 20 мВ/с, после чего электрод выдерживался при 0 В в течение 4 с, так, что суммарный заряд, прошедший через электрод, составлял около 0.15 мКл. После синтеза электроды промывались водой, электрод сравнения отжигался на спиртовой горелке.

Гидролиз плёнки

Рабочим электродом являлся стеклоуглерод с осаждённым на него полимером, с осаждённым туда палладием или без него. В качестве электрода сравнения брали хлорсеребряный электрод. Электролитом выступал водный раствор 1.0 М КОН. Гидролиз проводился в циклическом режиме от 0 до 0.8 В, 20 циклов, со скоростью

развёртки потенциала 20 мВ/с. По окончании процедуры электроды не вынимались, дальнейшие опыты проводились в том же растворе.

Полученный материал затем проверялся на катализ одной из трёх реакций (восстановление кислорода, окисление метанола или окисление этанола), после чего электрод зачищался, и материал получали заново.

Окисление спирта

Рабочим электродом являлся полученный выполнением соответствующих шагов материал. Электродом сравнения был хлорсеребряный электрод. Электролит – водный раствор 1 М КОН с 1 М раствором спирта (MeOH или EtOH). Каталитическую активность проверяли, снимая циклические вольтамперограммы в течение 20 циклов от 0.2 до -0.9 В со скоростью развёртки потенциала 20 мВ/с. Оценка активности осуществлялась по положению пиков окисления на шкале потенциалов, по величине тока в этих пиках, а также стабильности от цикла к циклу.

Восстановление кислорода

Рабочим электродом был полученный в предыдущих шагах материал, электродом сравнения – хлорсеребряный. В качестве электролита служил водный раствор 1 М КОН, насыщаемый чистым кислородом в течение 10 минут. После насыщения раствора продувочная игла вынималась из раствора над ним, однако продувка ячейки не останавливалась. Процедура включала в себя снятие циклических вольтамперограмм от 0.3 до -0.9 В, 20 мВ/с, по пять циклов для каждой из скоростей вращения электрода: 0, 500, 1000, 1747.9, 2500, 4000 об/мин. Активность оценивалась по положению пика восстановления кислорода и его величине.

3.4. Макет цинк-воздушного топливного элемента

В качестве экспериментальной модели был собран макет цинк-воздушного топливного элемента. В качестве анода использовалась зачищенная цинковая лента, в качестве катода – углеродный материал Kynol CC, сам по себе и с осаждённым на него катализатором, состоящим из наночастиц палладия,

электрохимически осаждённых во впоследствии гидролизованные полимерные плёнки, который подсоединён к токоотводу и к которому подводится через пластиковую трубку кислород. Катод и анод разделены сепаратором Nafion. Вся конструкция зажата с двух сторон тефлоновыми пластинками, между которыми есть зазор, достаточный для проникновения туда раствора, и погружена в 1.0 М водный раствор КОН, налитый так, чтобы углеродная подложка смачивалась им, но не была полностью погружена в него. Катод был подключен к рабочему электроду, в то время как цинк являлся вспомогательным.

Эксперимент включал в себя снятие разрядных кривых при линейно увеличивающемся токе на воздухе и с продувкой кислородом, определение тока максимальной мощности, определение электрода, лимитирующего производительность электрода, и определение стабильности при постоянном токе.

4. Обсуждение результатов

4.1. Получение материалов

Исследованы композитные материалы на основе продуктов гидролиза полимерных плёнок никеля и меди, в которые предварительно был осаждён палладий, в сравнении с чистым стеклоуглеродом, с осаждёнными на него продуктами гидролиза полимеров и со стеклоуглеродом, покрытым электроосаждённым палладием. Исследование проводилось в отношении реакций окисления метанола и этанола и реакции восстановления кислорода.

Синтез полимерных плёнок проводился потенциостатически, и все кривые синтеза выглядят одинаково, с той лишь разницей, что синтез CuSalen из пропиленкарбонатного раствора проходил примерно в два раза дольше, чем синтез NiSalen из раствора в ацетонитриле:

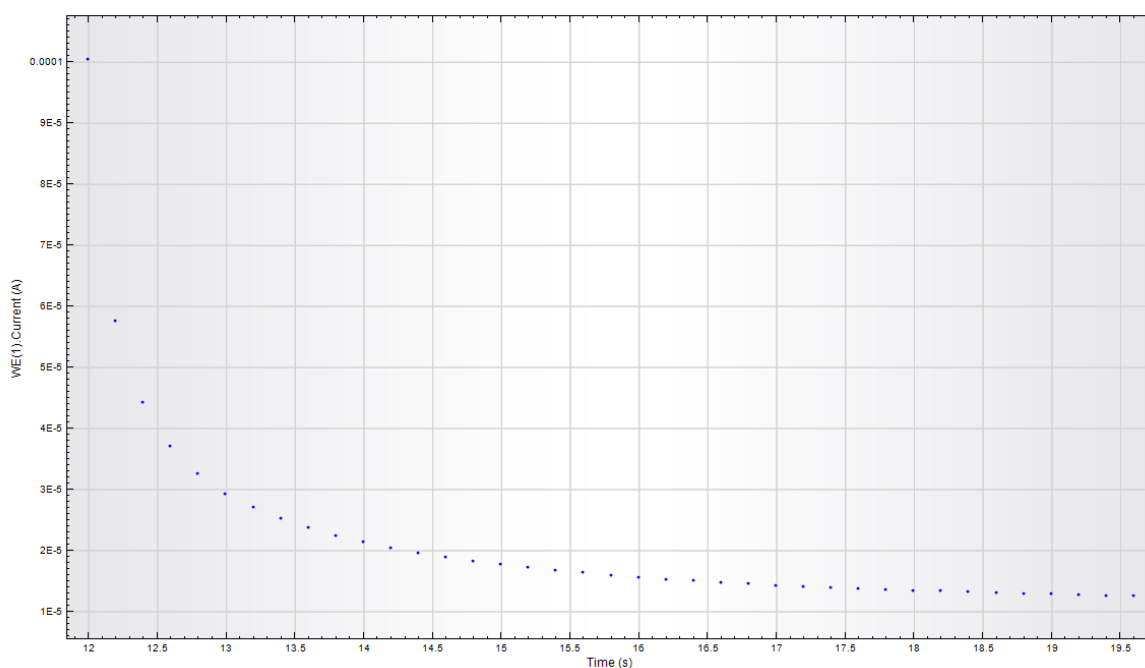


Рис. 4. Синтез полимерной плёнки NiSalen.

Аналогично, вольтамперные кривые электроосаждения палладия во всех случаях выглядят практически одинаково, незначительно только отличаясь потенциалом начала осаждения палладия:

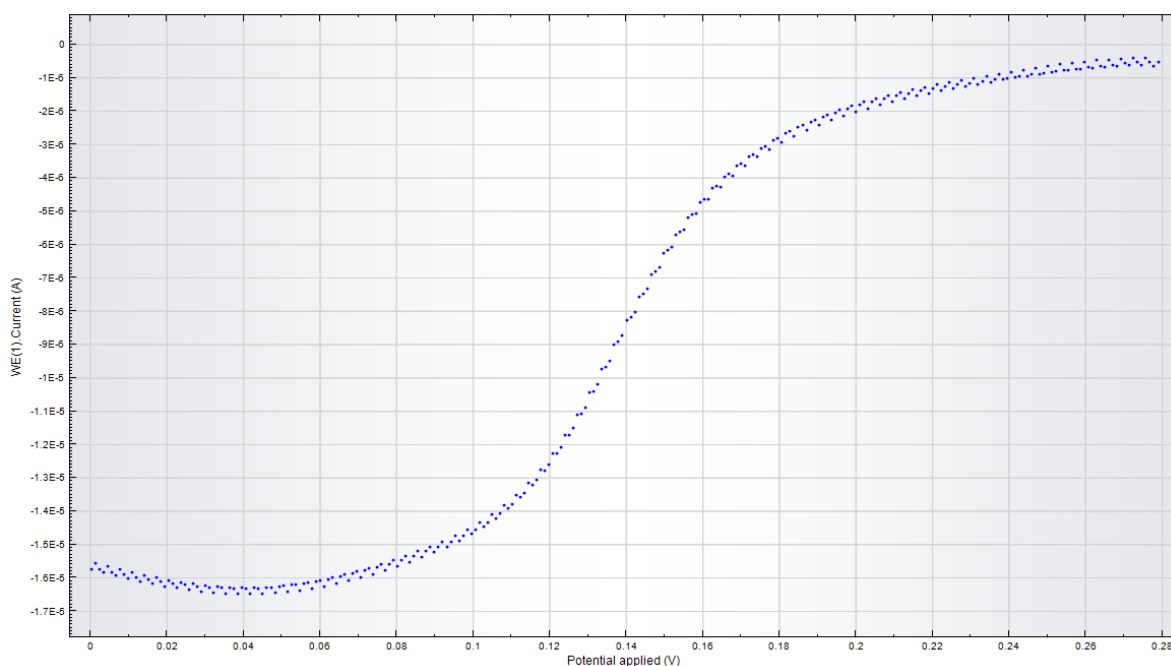


Рис. 5. Синтез палладия в полимерную плёнку CuSalen.

Гидролиз различных продуктов синтеза, однако, существенно отличается. Так, гидролиз плёнки CuSalen имеет явно выраженный пик окисления полимера на первом цикле, после чего становится практически плоским на всём интервале потенциалов до начала окисления воды:

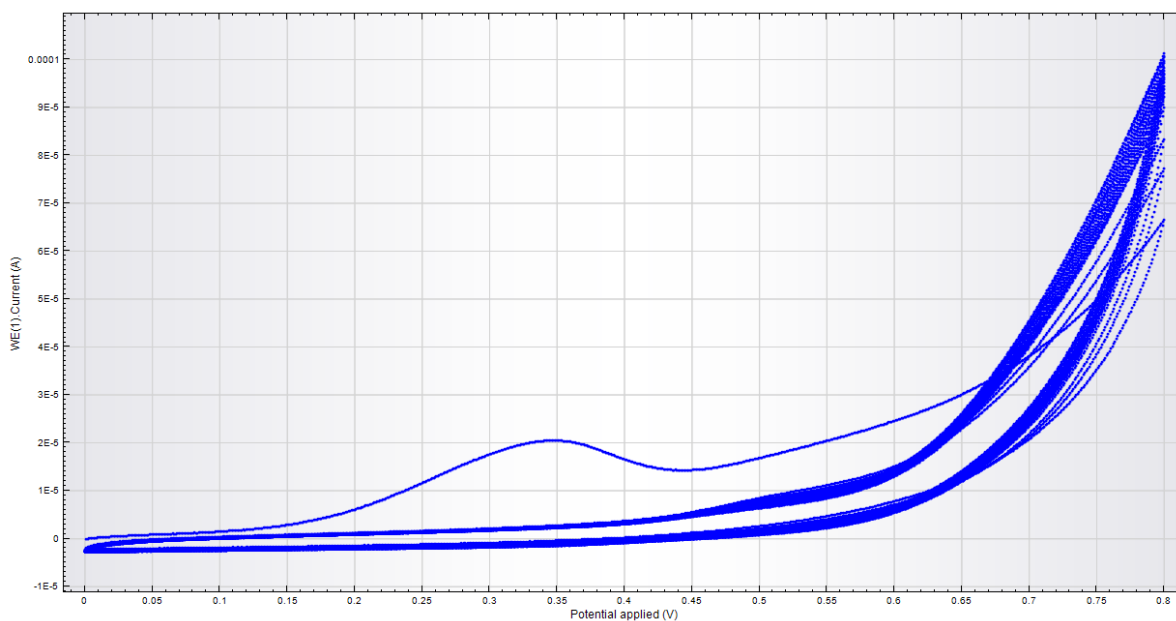


Рис. 6. Гидролиз полимерной плёнки CuSalen.

В то время как при гидролизе плёнки NiSalen волна окисления полимера значительно меньше выражена, однако имеется десятикратный прирост тока окисления воды при сравнимой загрузке полимера, что объясняется

каталитической активностью никеля в отношении этой реакции, а также появляются пики перезарядки гидроксида никеля, разнесённые примерно на 0.1 В:

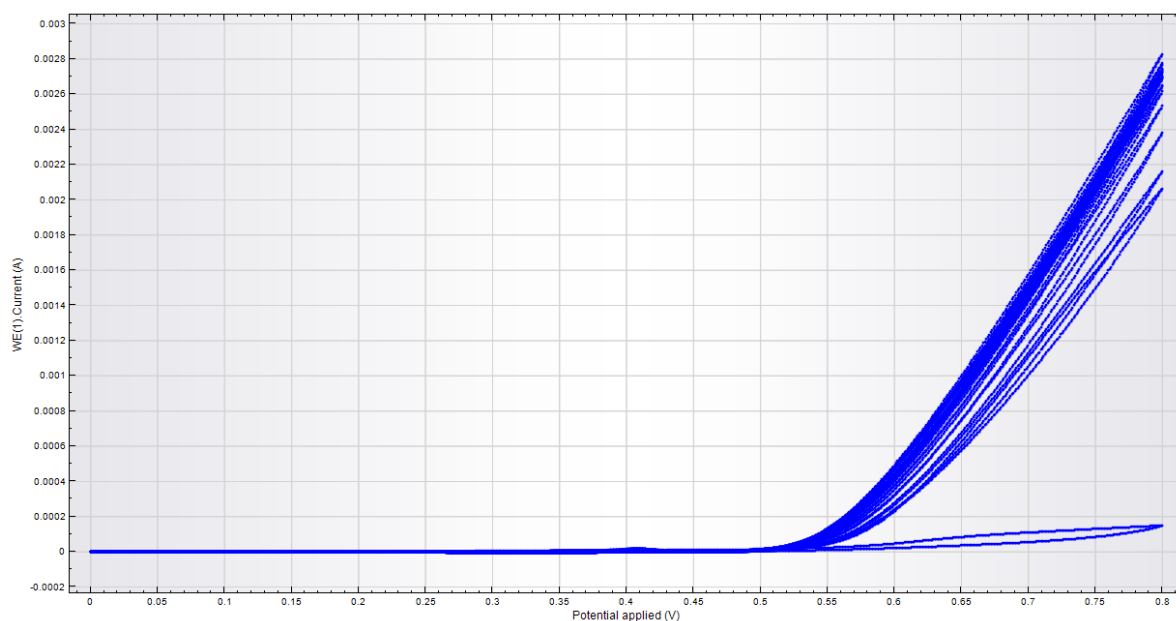


Рис. 7.а. Гидролиз плёнки NiSalen, полный диапазон потенциалов гидролиза.

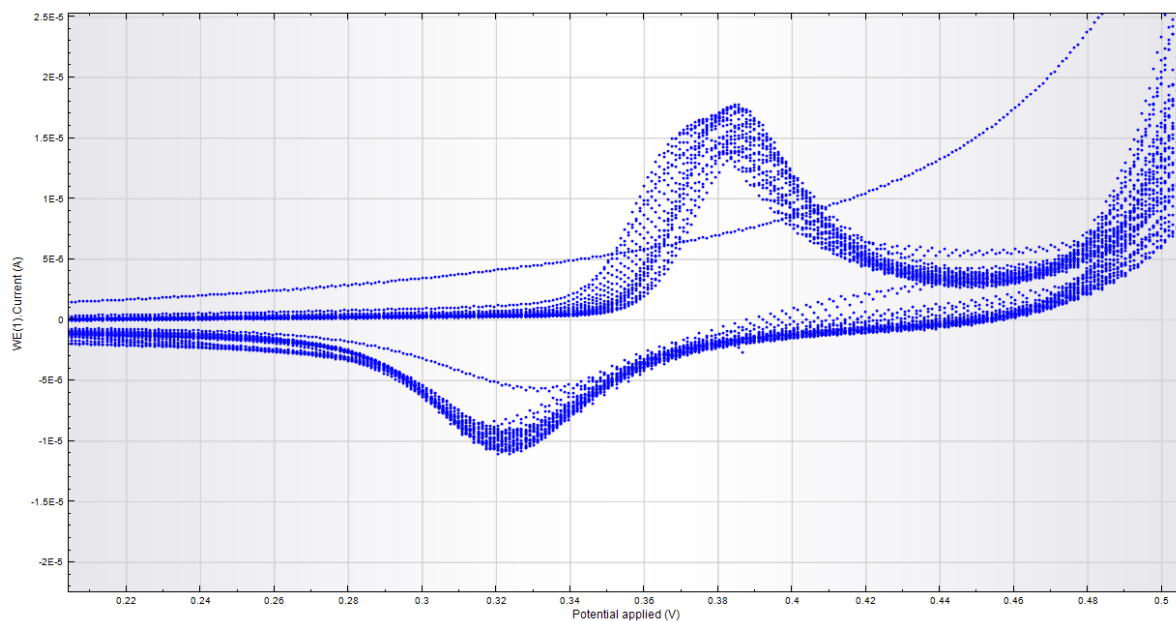


Рис. 7.б. Гидролиз полимерной плёнки NiSalen, увеличенная область перезарядки гидроксида никеля.

Методом сканирующей электронной микроскопии было подтверждено содержание в материалах как никеля и меди, так и палладия, причём составляющие их частицы имели размеры порядка десятков-сотен нанометров:

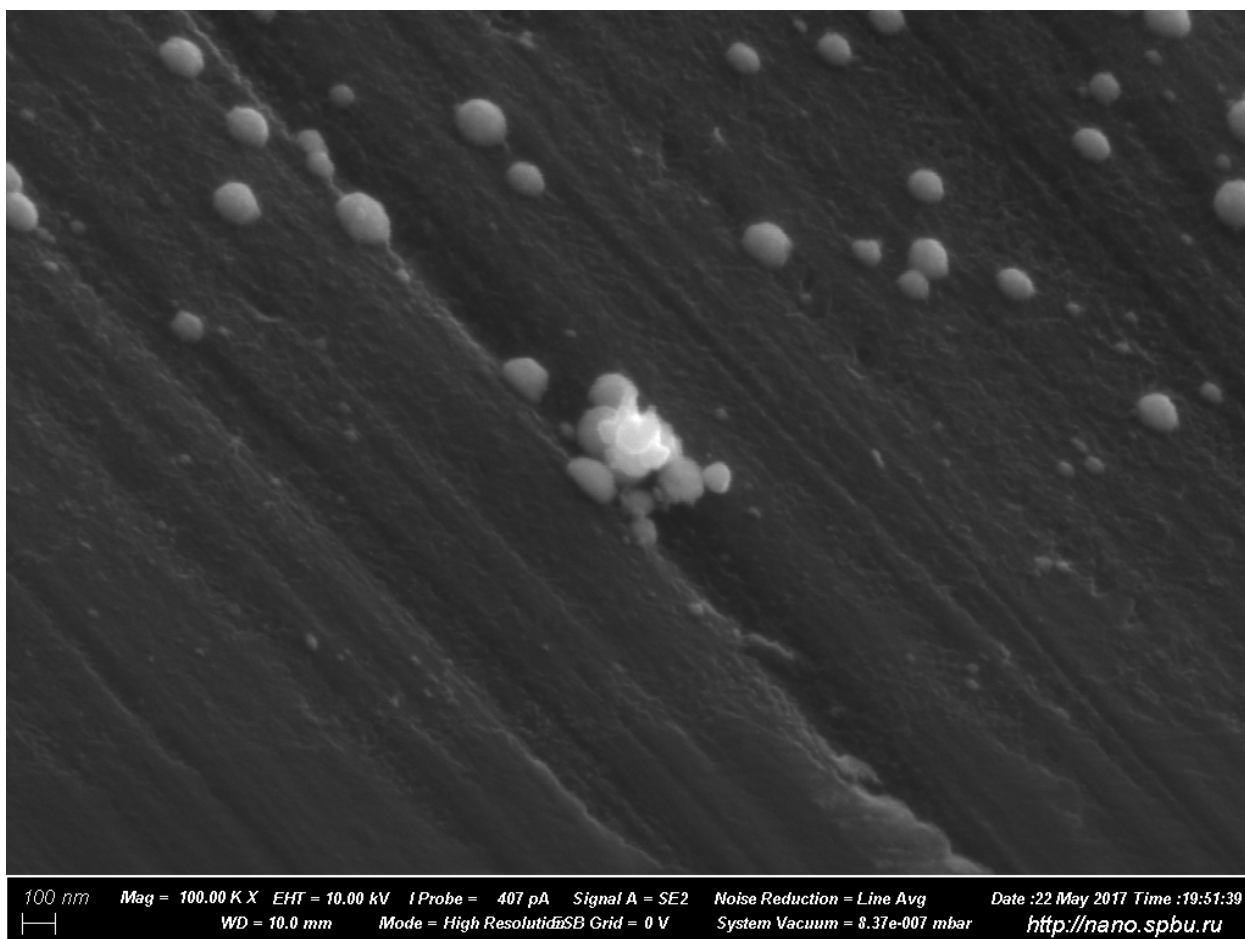


Рис. 8. Микрофотография никель-палладиевого катализатора.

Подобная картина электрохимического поведения наблюдается как в случае гидролиза плёнок с осаждённым туда палладием, так и без него. Можно сказать, что такая картина является характерной именно для полимера, что подтверждается отсутствием на аналогичной процедуре для стеклоуглерода с осаждённым на него палладием как высоких токов окисления воды, так и каких-либо пиков на первом цикле:

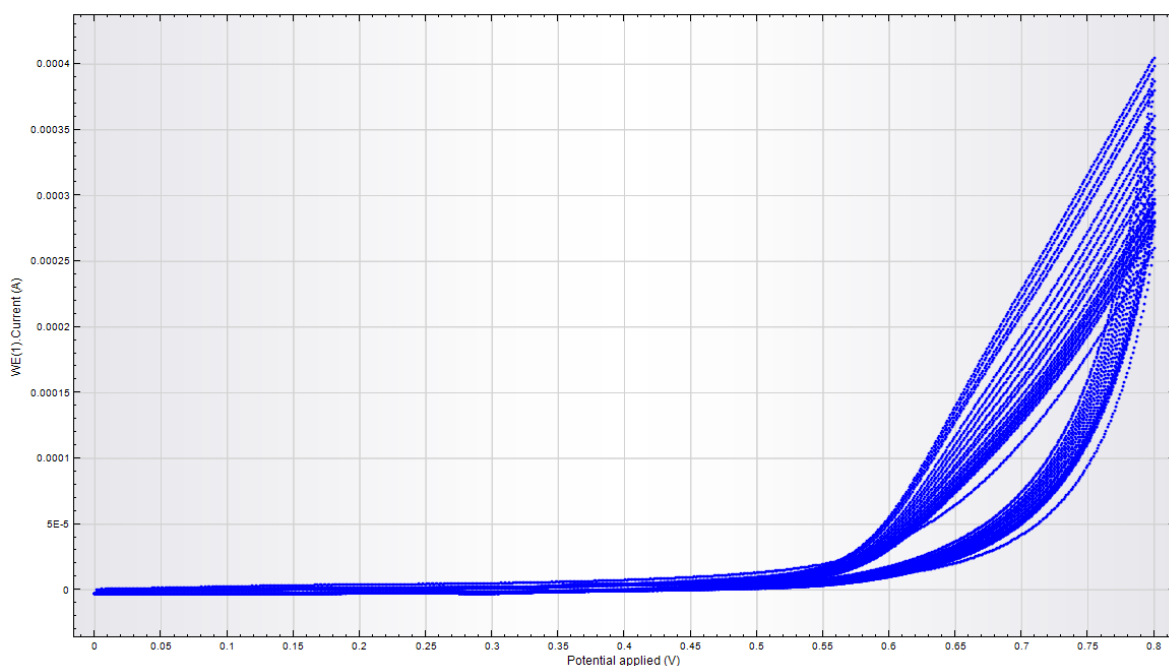


Рис. 9. Вольтамперограммы процедуры, аналогичной гидролизу полимерных плёнок, для модифицированного одним лишь палладием стеклоуглеродного электрода.

4.2. Катализ окисления спиртов

В заданной области потенциалов ни один из материалов, не содержащих палладий, не проявил какой-либо отличной от чистого стеклоуглерода каталитической активности в отношении анодной реакции окисления метанола и этанола, и полученные вольтамперограммы накладываются практически идеально:

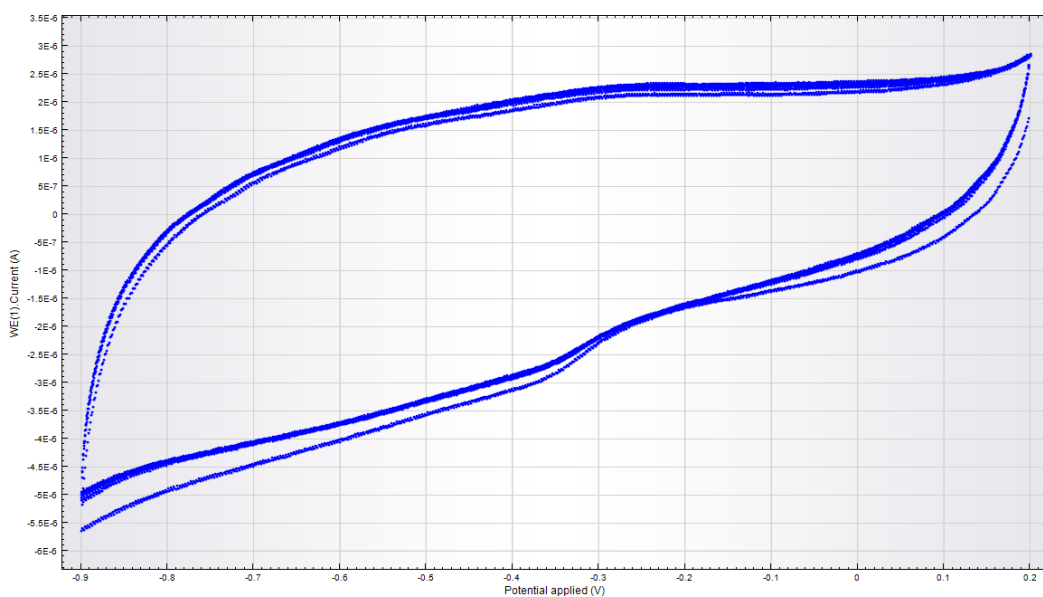


Рис. 10. Стеклоуглерод в реакции окисления этанола.

Для материалов, содержащих палладий, явно наблюдается каталитическая активность в отношении окисления спиртов. Так, для метанола:

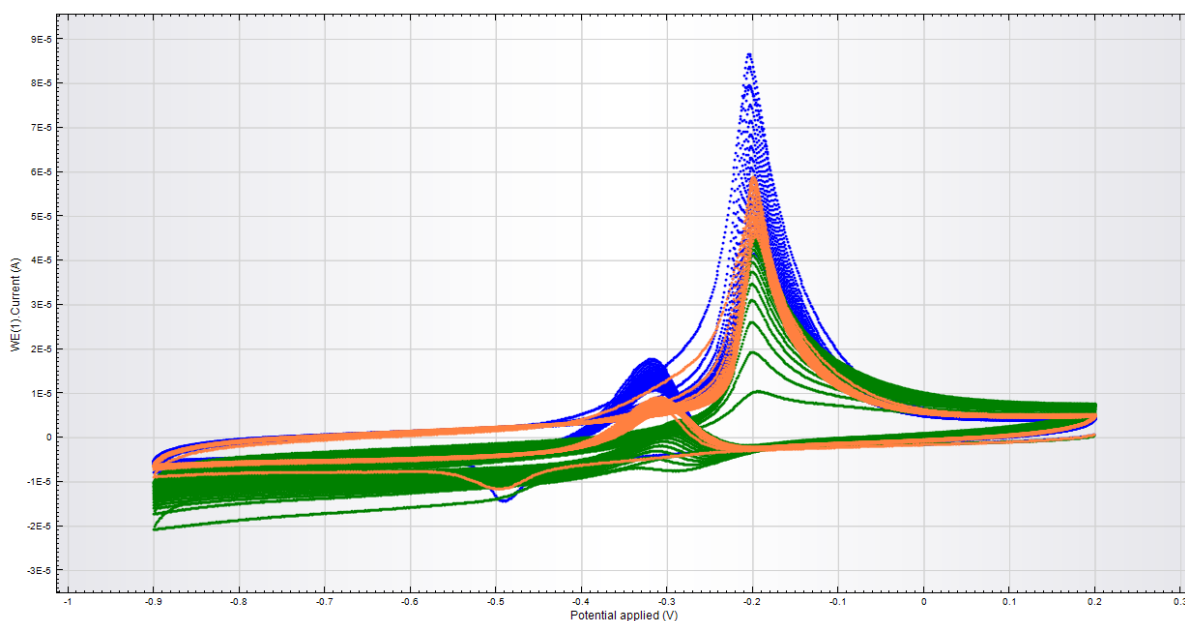


Рис. 11. Окисление метанола на палладий-содержащих катализаторах.

Где синим обозначена система GC + Pd + MeOH, зелёным – GC + NiSalen + Pd + MeOH, а оранжевым – GC + CuSalen + Pd + MeOH. Отсюда видно, что при почти одинаковой загрузке палладия пики GC + Pd выше, чем аналогичные в присутствии гидролизированных полимерных комплексов NiSalen и CuSalen. На графике, однако, не видно того, как развивается картина от цикла к циклу. Так, для палладия на стеклоуглероде максимальный ток достигается уже на втором цикле, однако после него стабильно падает от цикла к циклу. Аналогичная картина наблюдается для системы GC + CuSalen + Pd + MeOH, где максимальный ток достигается на третьем цикле и затем стабильно снижается, однако падение это менее резкое, и к 20 циклу ток достигает величины тока на 18-м цикле системы GC + Pd + MeOH, то есть падение каталитической активности в присутствии меди заметно уменьшается. В случае же системы GC + NiSalen + Pd + MeOH ток медленно увеличивается, начиная с практически полного отсутствия пиков окисления, и достигает своего максимума только к 15 циклу, затем сохраняясь на этом уровне и к 20-му, опять же, достигая по величине тока, как на 18-м цикле системы GC + Pd + MeOH. Таким образом, присутствие никеля также значительным образом увеличивает стабильность катализатора.

Схожая картина наблюдается и для окисления этанола у палладиевых катализаторов:

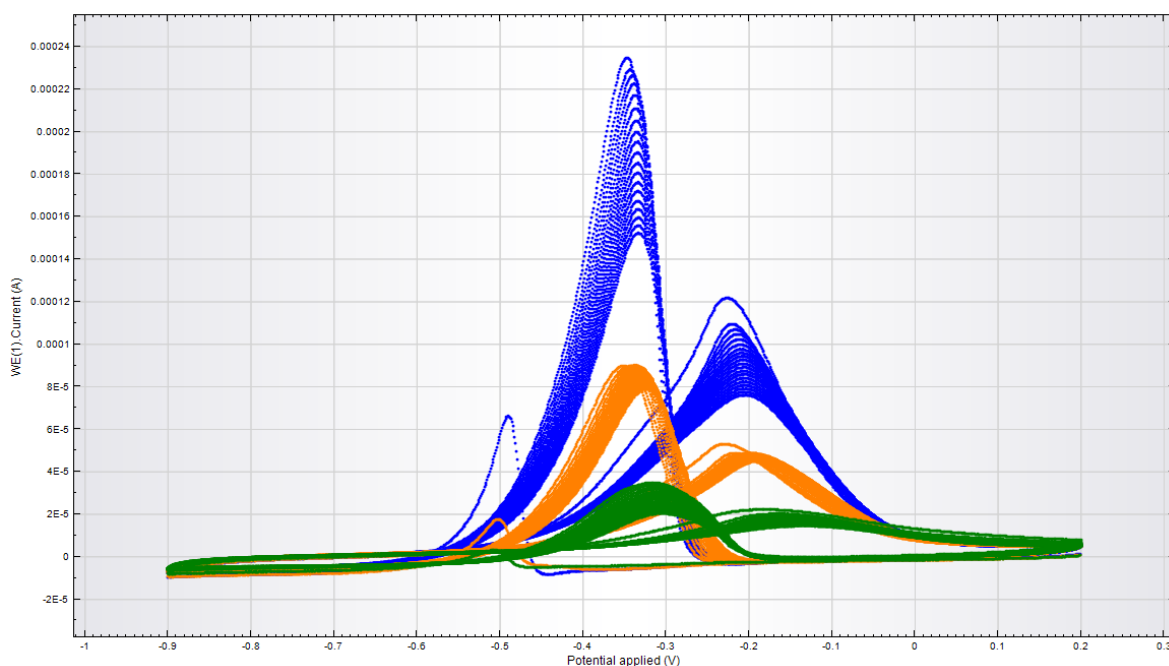


Рис. 12. Катализ окисления этанола на палладиевых катализаторах.

Цвета – аналогично предыдущему графику. Максимум по току достигается уже на второй цикл в системе с чистым палладием и в присутствии меди, а в никель-содержащем палладиевом катализаторе – к четвёртому. В данной реакции, однако, никелевый катализатор значительно проигрывает чистому палладию по току, при этом не замедляя падения активности от цикла к циклу. Медный катализатор же является компромиссным в том, что имеет примерно в два с половиной раза меньший максимальный ток по сравнению с чистым палладием, однако относительное падение активности у него значительно меньше.

4.3. Катализ восстановления кислорода

В реакции восстановления кислорода, как и в случае с окислением спиртов, не содержащие палладий материалы не отличаются сколько-либо значительно от обычного стеклоуглеродного электрода, на котором исследуемая реакция выглядит так:

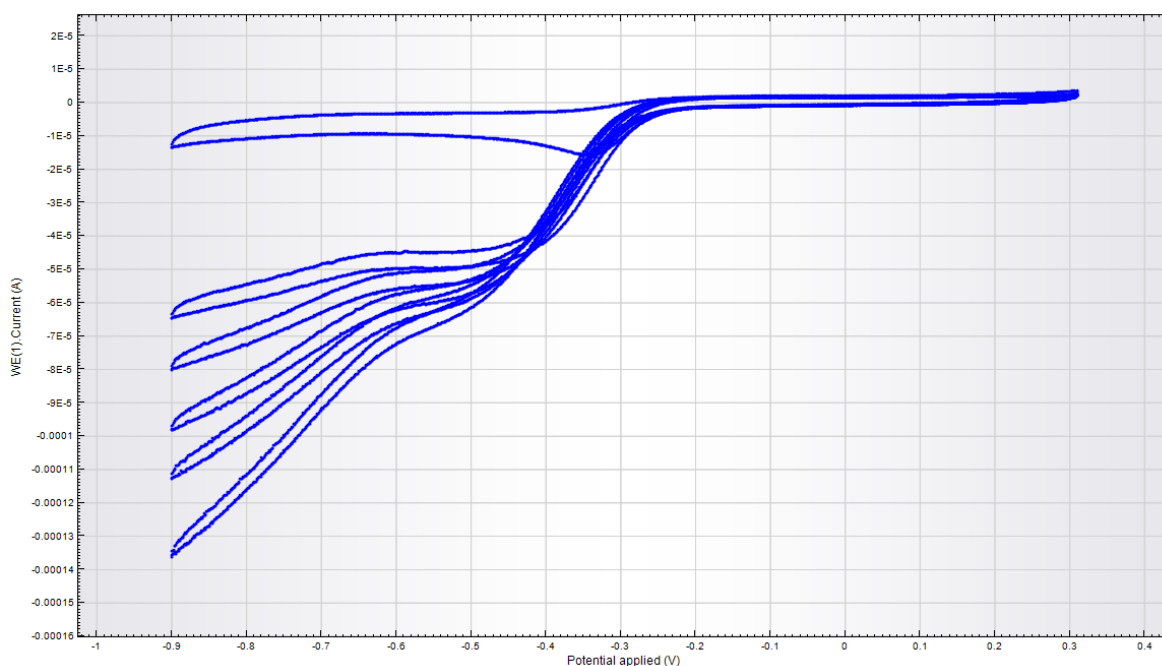


Рис. 13. Восстановление кислорода на чистом стеклоуглеродном электроде.

На графике приведено по одному циклу для каждой из скоростей вращения электрода (0, 500, 1000, 1747.9, 2500, 4000 об/мин). Потенциал восстановления кислорода при отсутствии вращения электрода лежит примерно в области -0.35 В для всех беспалладиевых материалов, а при вращении выраженный пик и вовсе отсутствует. Для систем GC + Pd (синим), GC + NiSalen + Pd (зелёным) и GC + CuSalen + Pd (оранжевым) наблюдается следующая картина для реакции при отсутствии вращения электрода:

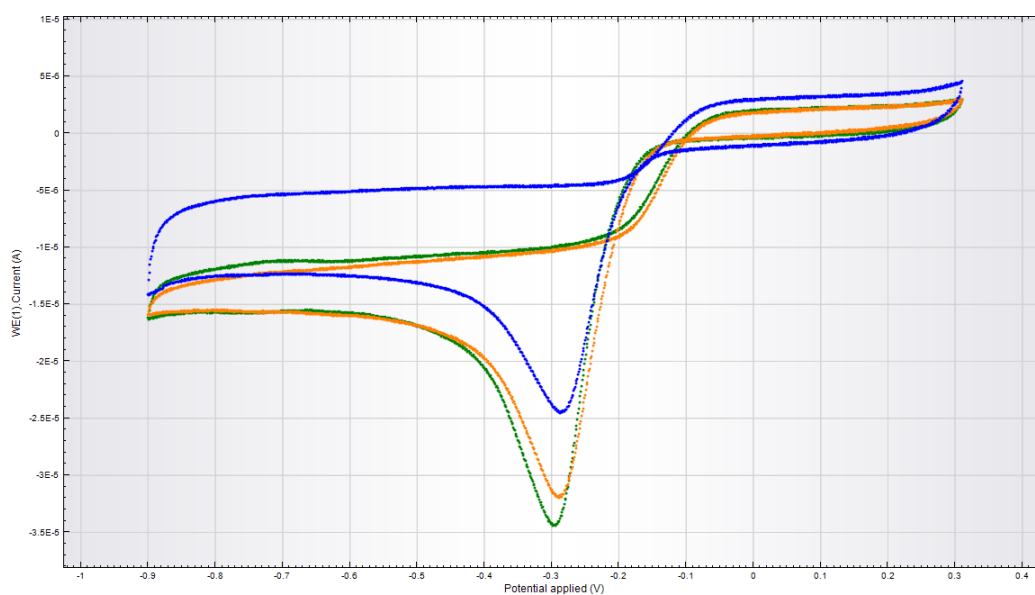


Рис. 14. Реакция восстановления кислорода на палладиевых катализаторах без вращения электрода.

И при всех наложенных скоростях вращения:

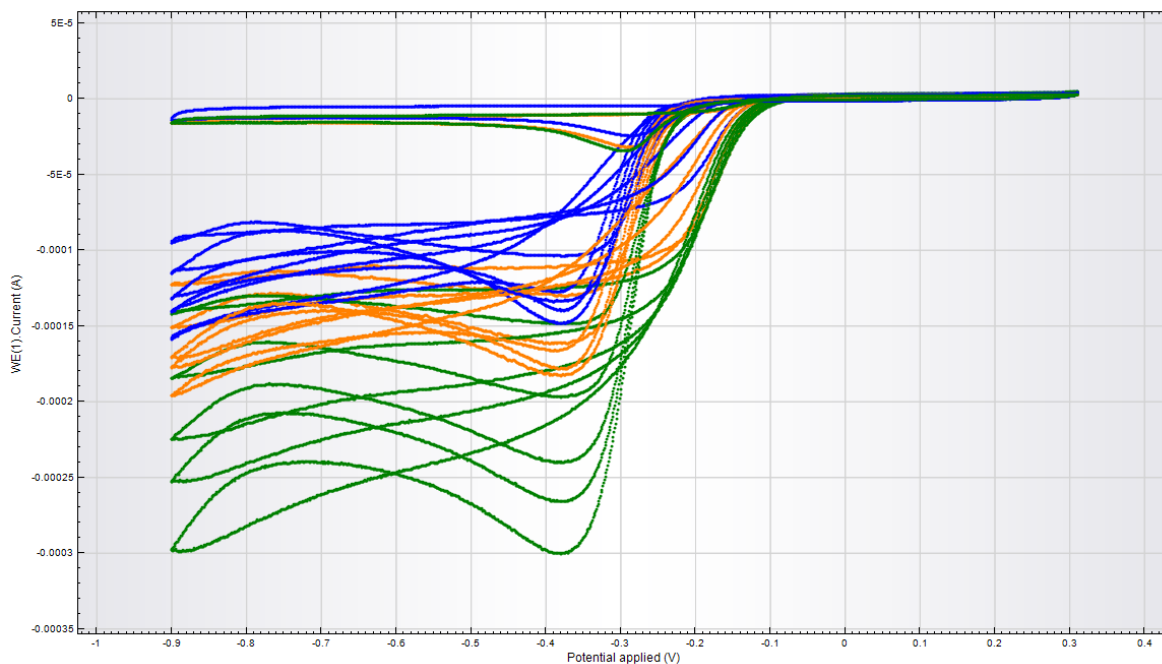


Рис. 15. Наложенные вольтамперные кривые восстановления кислорода для палладиевых катализаторов при 0, 500, 1000, 1747.9, 2500 и 4000 об/мин.

Как видно из графика, для всех материалов потенциалы окисления лежат примерно на одном потенциале: -0.3 В без вращения и -0.4 В в случае вращения электрода, с потенциалом восстановления кислорода на чистом палладии, несколько смещённым влево. В случае с медными и никелевыми композитами, однако, наблюдается заметное увеличение максимальных токов, особенно выраженное в случае никель-палладиевого катализатора.

В связи с тем, что в реакции окисления спиртов у смешанных катализаторов отсутствует преимущество перед чистым палладием, а в реакции восстановления кислорода, напротив, наблюдается значительное увеличение активности, особенно заметное в случае системы GC + NiSalen + Pd, было решено сделать макет цинк-воздушного топливного элемента, применив катализатор для модификации катода.

4.4. Макет топливного элемента

Описанный ранее макет топливного элемента, созданный на базе никель-палладиевого катализатора, был исследован при различных токах разряда.

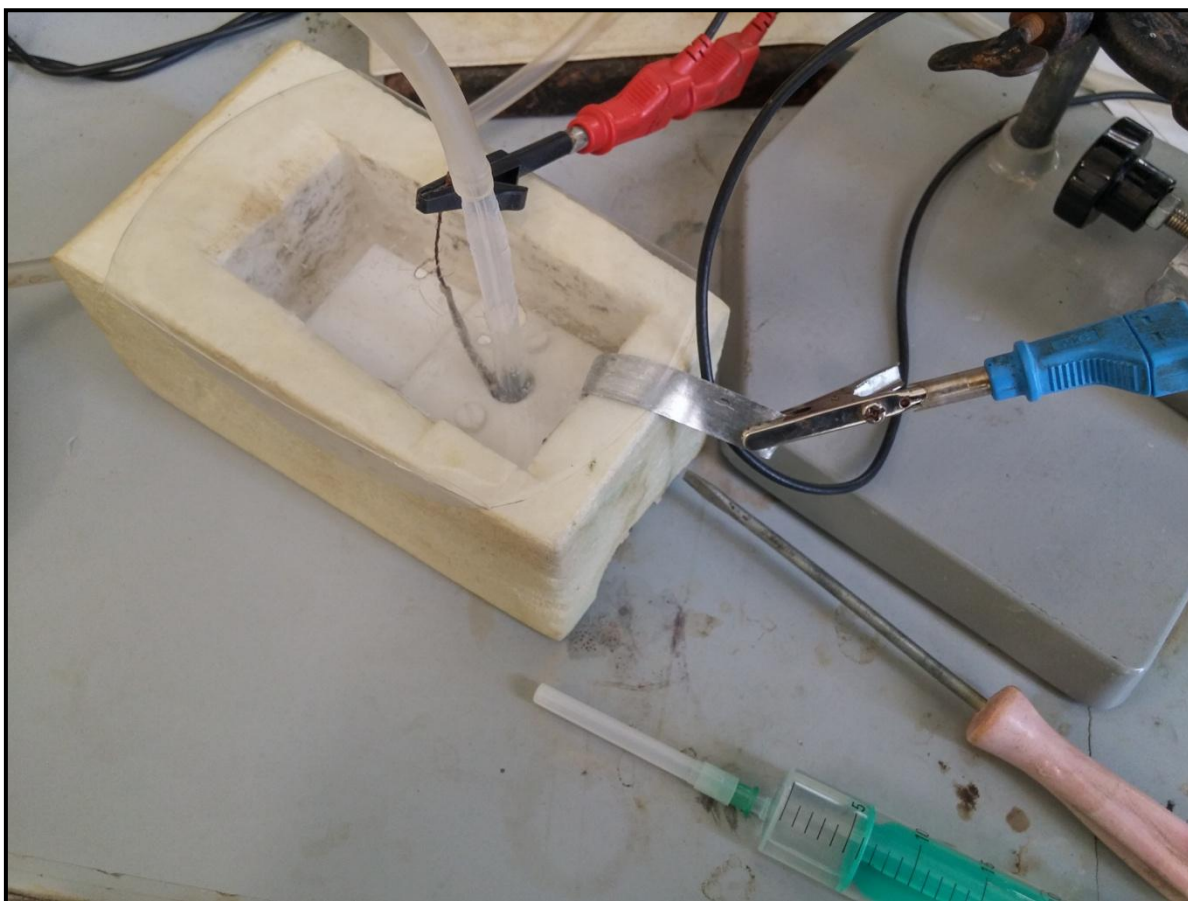


Рис. 16. Фотография макета модельного цинк-воздушного топливного элемента.

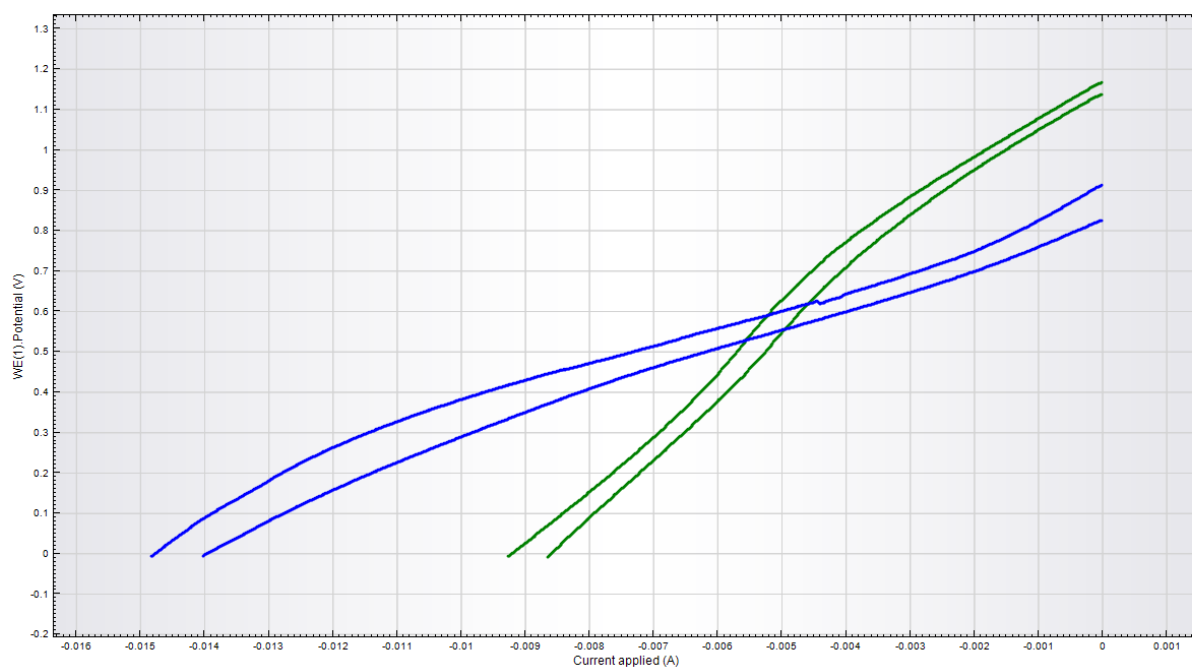


Рис. 17. Вольтамперные кривые цинк-воздушного топливного элемента с немодифицированным катодом (синие) и с катодом, модифицированным палладий-никелевым композитом.

Для сравнения приведены вольтамперные характеристики элемента с катодом, модифицированным палладий-никелевым катализатором и немодифицированным углеродным катодом. На токах вплоть до 5 мА/см^2 наблюдается значительное снижение активационной поляризации в случае модифицированного электрода (до 200 мВ), что подтверждает эффективность катализатора и масштабируемость технологии его нанесения.

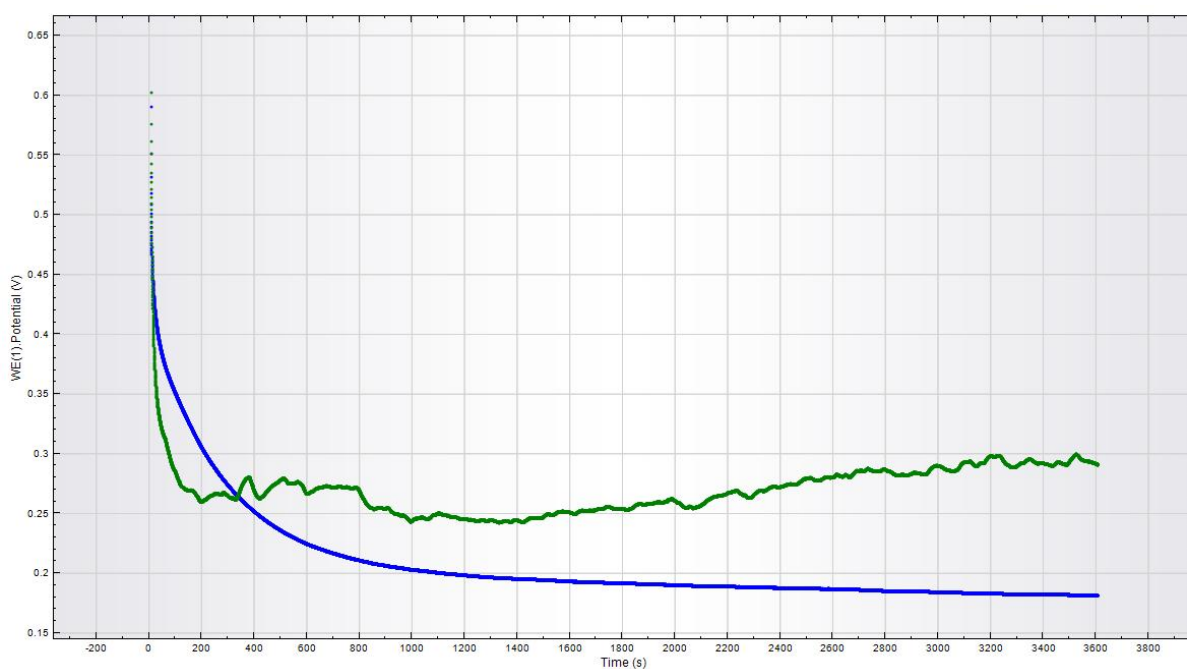


Рис. 18. Стабильность топливного элемента с модифицированным (зелёным) и немодифицированным (синим) катодом при постоянном токе в 1 и 5 мА, соответственно.

5. Выводы

Был разработан метод синтеза композитных материалов на основе наночастиц палладия с продуктами гидролиза полимерных плёнок NiSalen и CuSalen. Исследованы их свойства и продемонстрирована каталитическая активность в отношении реакций окисления метанола и этанола и восстановления кислорода. На базе полученных данных был выбран наилучший катализатор и на его основе собран макет топливного элемента, продемонстрирована эффективность катализатора и его стабильность.

6. Перечень использованной литературы

- [1] - Juan Carlos Calderón Gómez, Rafael Moliner and Maria Jesus Lázaro, Palladium-Based Catalysts as Electrodes for Direct Methanol Fuel Cells: A Last Ten Years Review, *Catalysts* 2016, 6(9), 130.
- [2] – Дацкевич Оксана Андреевна // Исследование структурированных палладиевых катализаторов, осажденных на различные пористые подложки, диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, 2016.
- [3] M.R. Tarasevich, A.V. Kuzov, Direct alcohol fuel cells, *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 47 (2010) 87-108.
- [4] E. Guelzow, J.K. Nor, P.K. Nor, M. Schulze, A renaissance for alkaline fuel cells, *Fuel Cell Review*, 3 (2006) 19-25.
- [5] J. Ma, N.A. Choudhury, Y. Sahai, A comprehensive review of direct borohydride fuel cells, *Renew Sust Energ Rev*, 14 (2010) 183-199
- [6] O. Enea, Molecular-Structure Effects in Electrocatalysis .2. Oxidation of D-Glucose and of Linear Polyols on Ni Electrodes, *Electrochim Acta*, 35 (1990) 375-378.
- [7] A.N. Golikand, M. Asgari, M.G. Maragheh, S. Shahrokhian, Methanol electrooxidation on a nickel electrode modified by nickel-dimethylglyoxime complex formed by electrochemical synthesis, *J Electroanal Chem*, 588 (2006) 155-160.
- [8] Y.G. Lee, T.C. Chou, Nickel-based thick film ethanol sensor, *Electroanal*, 15 (2003) 1589-1597.
- [9] A.N. Golikand, S. Shahrokhian, M. Asgari, M.G. Maragheh, L. Irannejad, A. Khanchi, Electrocatalytic oxidation of methanol on a nickel electrode modified by nickel dimethylglyoxime complex in alkaline medium, *J Power Sources*, 144 (2005) 21-27.

- [10] – Гаманьков Павел Витальевич // Синтез и свойства полимерных комплексов Ni и Pd с основаниями Шиффа, автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук, 2004
- [11] - L. Carrette, K. A. Friedrich¹, U. Stimming, Fuel Cells –Fundamentals and Applications, FUEL CELLS (2001), 1, No. 1, 5-39
- [12] - [4] R. Yamaguchi, M. Yamasaki, and H. Sakiyama. Synthesis and Crystal Structure of a Hexa-DMF Nickel(II) Complex that Belongs to an S₆ Point Group, X-ray Structure Analysis Online, 2011, 27(12), 71.
- [13] - Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. // Электрохимия: Учебник для вузов. — М.: Химия, 2001. — 624 с.: ил.